

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 0 8 1 7 5

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 16 SEP 2003  
WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 35 268.2

**Anmeldetag:** 1. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH, München/DE

**Bezeichnung:** Vernetzende Siliconelastomere, Verfahren  
zu deren Herstellung sowie die Verwendung  
der vernetzbaren Massen

**IPC:** C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

**Vernetzende Siliconelastomere, Verfahren zu deren Herstellung  
sowie die Verwendung der vernetzbaren Massen**

Die Erfindung betrifft durch spezielle Rhodiumverbindungen  
5 vernetzende Siliconelastomere, Verfahren zu deren Herstellung  
sowie die Verwendung der vernetzbaren Massen.

Siliconelastomere werden üblicherweise durch Vernetzung mit  
Platin oder Platinverbindungen erzeugt.

10

Nachteile der Silicone, die mit Platin oder Platinverbindungen  
vernetzt werden, sind die Gelb- und/oder Braunfärbung der  
vernetzten Silicone, die insbesondere bei großvolumigen  
Siliconteilen visuell sichtbar sind. Die Verfärbungen werden  
15 durch das Platin, das am Ende der Vernetzung als Platinkolloid  
vorliegt, hervorgerufen, wie in der Literatur *J.Am.Chem.Soc.*  
108 (1986) 7228ff beschrieben. Des weiteren ist bei vielen  
Platin vernetzten Siliconen die Transparenz herabgesetzt und  
die Siliconelastomere sind damit nicht durchsichtig, sondern  
20 trüb, was als durchscheinend bzw. transluzent, bezeichnet wird.  
Die Platinkatalysatoren haben den weiteren Nachteil, dass  
Siliconkautschuke, die sie enthalten, nach dem Vermischen der  
wesentlichen Bestandteile nur eine begrenzte Verarbeitungszeit  
aufweisen, weil nach dem Vermischen der einzelnen Komponenten  
25 die Platinvernetzung bereits bei Raumtemperatur einsetzt. Die  
Verarbeitungszeit der Massen lässt sich zwar durch Einarbeiten  
einer, die Wirksamkeit des Platinkatalysators hemmenden  
Substanz (diese werden allgemein als Inhibitoren bezeichnet)  
erhöhen, doch wird hierdurch dann wiederum die  
30 Härtungsgeschwindigkeit der Masse erniedrigt.

In wenigen Fällen sind auch Rhodiumkatalysatoren für die  
Vernetzung von Siliconelastomeren beschreiben. In der US  
4,262,107 werden Siliconkautschukzusammensetzungen beschrieben,

die Silanol-endblockierte Polydiorganosiloxane, Siliconhydride und Rhodiumkatalysatoren enthalten. Bei diesem System findet allerdings keine Hydrosilylierungsreaktion statt, sondern eine Kondensationsreaktion von  $\equiv\text{Si-OH}$  und  $\equiv\text{Si-H}$  zu  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  unter

5    Abspaltung von Wasserstoff. Zur Herstellung von Beschichtungen mag dieses System geeignet sein, zur Herstellung von Formteilen ist es aber, bedingt durch die Wasserstoffentwicklung, nicht geeignet. In der DE 24 29 772 werden Siliconmassen beschrieben, die aus einem vinylgruppenhaltigen Polyorganosiloxan, einem

10   Polyorganosiloxan mit siliciumgebundenen Wasserstoffatomen und einem Rhodiumkatalysator bestehen. Als Rhodiumkatalysatoren werden Komplexe der Formel  $\text{RhX}_3(\text{SR}_2)_3$  oder  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{X}_2$  verwendet, wobei X Halogen bedeutet und R jeweils für Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Alkylaryl steht. Die resultierenden

15   Siliconzusammensetzungen haben als Vorteile lange Verarbeitungszeiten nach dem Zusammenmischen aller essentieller Bestandteile bei Raumtemperatur, auch ohne Inhibitoren, und gute Vernetzungscharakteristika bei erhöhten Temperaturen. Ein großer Nachteil bei Verwendung von  $\text{RhX}_3(\text{SR}_2)_3$ , welche in der DE

20   24 29 772 als bevorzugt beschreiben werden, sind die Thioether ( $\text{SR}_2$ ), die als Liganden verwendet werden. Diese Thioether vernetzen nicht ein, sind stark geruchsbelästigend und ausgesprochen toxisch. Des weiteren führen diese Thioether in einigen Fällen, bedingt durch die Schwefelgruppe, zu

25   Gelbfärbungen der resultierenden Siliconelastomere. Auch  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{X}_2$  weist gravierende Nachteile auf. Am schwersten wiegt dabei sicherlich der, dass die Verbindung per se an feuchter Luft nicht stabil ist und sich allmählich zersetzt. *Inorg. Synth.* 8 (1966), 211 ff. Die Zersetzung des Rhodiumkomplexes in

30   der Siliconzusammensetzung beginnt also bereits nach deren Herstellung. Wenn man nun bedenkt, dass es mehrere Monate dauern kann, bis die Siliconmasse beim Kunden verarbeitet wird, so wird klar, dass der Rhodiumkomplex zu dieser Zeit bereits zersetzt ist und in seiner ursprünglichen Form nicht mehr

35   vorliegt, was dazu führt, dass dann die Siliconmasse entweder

gar nicht mehr vernetzt oder eine völlig unerwartete und unerwünschte Vernetzungscharakteristik aufweist.

Es bestand daher die Aufgabe Siliconzusammensetzungen zur  
5 Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik  
überwinden, insbesondere ohne Inhibitor lange  
Verarbeitungszeiten bei Raumtemperatur ermöglichen, bei  
erhöhten Temperaturen schnell aushärten und deren Vulkanisat  
eine extrem hohe Transparenz ohne Gelb- oder Braunfärbung  
10 aufweisen.

Wir haben nun überraschend gefunden, dass die Probleme gelöst  
werden können, wenn spezielle Rhodiumverbindungen verwendet  
werden.

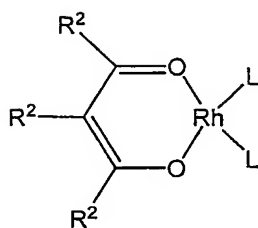
15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher  
Organopolysiloxanmassen, die durch zumindest eine  
Rhodiumverbindung härten, enthaltend

20 (A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-  
Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,  
(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder  
anstelle von (A) und (B)  
(C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit  
25 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-  
gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und  
(D) Rhodiumkatalysator, wobei zumindest einer aus der Gruppe  
ausgewählt wird, die aus  
Verbindungen der Formel

30 
$$[(R^2-C(=O)-O-)_2Rh]_2 \quad (III),$$

35 
$$L(X)Rh(PR^3)_3 \quad (VI)$$

oder



(V)

besteht,

5 wobei

$R^2$  gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet,

10  $R^3$  gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff,  $-OR^4$  oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet,

15  $R^4$  gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, oder ein einwertiger gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

$X$  gleich oder verschieden sein kann und Halogen oder Wasserstoff ist,

20  $L$  gleich oder verschieden sein kann und CO, Acetylacetonat (als O,O-Chelat), 0,5 Cyclooctadien, 0,5 Norbornadien oder  $P(R^3)_3$  ist und

$s$  2 oder 3 ist.

Falls es sich um substituierte Reste handelt, sind als 25 Substituenten vorzugsweise Halogenatome, wie F, Cl, Br und J, Cyanoreste, Heteroatome, wie O, S, N und P, sowie Gruppen  $-OR^4$  bevorzugt, wobei  $R^4$  die oben genannte Bedeutung hat.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich um Einkomponenten-Organopolysiloxanmassen wie auch um Zweikomponenten-Organopolysiloxanmassen handeln. In letzterem Fall können die beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Massen  
5 alle Bestandteile in beliebiger Kombination enthalten, im allgemeinen mit der Maßgabe, dass eine Komponente nicht gleichzeitig Siloxane mit aliphatischer Mehrfachbindung, Siloxane mit Si-gebundenem Wasserstoff und Katalysator, also im wesentlichen nicht gleichzeitig die Bestandteile (A), (B) und  
10 (D) bzw. (C) und (D), enthält. Besonders bevorzugt ist dabei, dass eine Komponente die Bestandteile (A), (B) oder nur (C) enthält, und die zweite Komponente (A) und (D) enthält.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Verbindungen  
15 (A) und (B) bzw. (C) werden bekanntermaßen so gewählt, dass eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise Verbindung (A) mindestens zwei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder Verbindung (A) weist mindestens drei aliphatisch ungesättigte  
20 Reste auf und Siloxan (B) mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder aber anstelle von Verbindung (A) und (B) wird Siloxan (C) eingesetzt, welches aliphatisch ungesättigte Reste und Si-gebundene Wasserstoffatome in den obengenannten Verhältnissen aufweist.

25

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Siliconmassen als Bestandteil (A) eine aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindung, wobei alle bisher in  
additionsvernetzenden Massen verwendeten, aliphatisch  
30 ungesättigten Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden können, wie auch beispielsweise Silicon-Blockcopolymere mit Harnstoffsegmenten, Silicon-Blockcopolymere mit Amid-Segmenten und/oder Imid-Segmenten und/oder Ester-Amid-Segmenten und/oder Polystyrol-Segmenten und/oder Silarylen-Segmenten und/oder

Carboran-Segmenten und Silicon-Pfropfcopolymere mit Ether-Gruppen.

Als Organosiliciumverbindung (A), die SiC-gebundene Reste mit  
5 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen  
aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte  
Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



10

eingesetzt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen von  
aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien,  
organischen Rest bedeutet,

15

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,  
gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen  
Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer Kohlenstoff-  
Kohlenstoff-Mehrfachbindung bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist und

20

b 0, 1 oder 2 ist

mit der Maßgabe, dass die Summe a + b kleiner oder gleich 3 ist  
und im Durchschnitt mindestens 2 Reste R<sup>1</sup> je Molekül vorliegen.

25

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,  
n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-  
Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest,  
Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-  
Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste,  
wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-  
30 Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie  
der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest,  
Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-  
und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-,  
Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-,  
35 m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und

Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie  
5 der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest und der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einen einwertigen, von  
10 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, SiC-gebundenen  
15 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

Bei Rest  $R^1$  kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung  
20 zugänglichen Gruppen handeln.

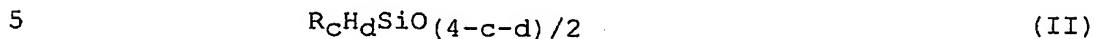
Falls es sich bei Rest  $R^1$  um SiC-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, Cyanoreste und  $-OR^4$  bevorzugt, wobei  $R^4$  die  
25 obengenannte Bedeutung hat.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^1$  um Alkenyl- und Alkinylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-,  
30 Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-, Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste, wobei Vinyl-, Alkinyl-, Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt verwendet werden.



- Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen  $10^2$  und  $10^6$  g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,2-Divinyltetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z.B. mit einem Molekulargewicht von  $10^5$  g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R^1R_2SiO_{1/2}$ ,  $R^1RSiO_{2/2}$  und  $R_2SiO_{2/2}$  zusammengesetzt, wobei R und  $R^1$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln  $RSiO_{3/2}$ ,  $R^1SiO_{3/2}$  und  $SiO_{4/2}$  bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane eingesetzt werden.
- Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im wesentlichen linearer Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa's, besonders bevorzugt von 0,1 bis 100 000 Pa's, jeweils bei 25°C.
- Als Organosiliciumverbindung (B) können alle hydrogenfunktionellen Organosiliciumverbindungen mit einer Viskosität von 1 bis 100 000 mPa's, bevorzugt 10 bis 10 000 mPa's, besonders bevorzugt 50 bis 1000 mPa's, jeweils bei 25°C, eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt worden sind.

Als Organopolysiloxane (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und die oben angegebene Bedeutung hat,

10 c 0, 1, 2 oder 3 ist und

d 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe von c + d kleiner oder gleich 3 ist und im Mittel mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

15

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

20

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen  $10^2$  und  $10^6$  g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie  
25 Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz. Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann  
30 die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $HR_2SiO_{1/2}$ ,  $HRSiO_{2/2}$  und  $R_2SiO_{2/2}$  zusammengesetzt, wobei R  
35 die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und

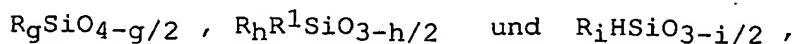
netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln  $\text{RSiO}_{3/2}$ ,  $\text{HSiO}_{3/2}$  und  $\text{SiO}_{4/2}$  bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, 5 den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B) bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen gegebenenfalls zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt ist die Verwendung 10 niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen, wie Tetrakis(dimethylsiloxyl)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 15 25°C von 10 bis 10 000 mPa's, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den 20 erfindungsgemäßen vernetzbaren Silicongesamtmassen enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 4,0, liegt.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Chemie gängigen Verfahren herstellbar.

Anstelle von Komponente (A) und (B) können die 30 erfindungsgemäßen Massen Organopolysiloxane (C), die aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, enthalten, was jedoch nicht bevorzugt ist.

Falls Siloxane (C) eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um solche aus Einheiten der Formel



5

wobei R und  $R^1$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
g 0, 1, 2 oder 3 ist,  
h 0, 1 oder 2 ist und  
i 0, 1 oder 2 ist,

10 mit der Maßgabe, dass je Molekül mindestens 2 Reste  $R^1$  und mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen.

Beispiele für Organopolysiloxane (C) sind solche aus  $\text{SiO}_{4/2-}$ ,  $R_3\text{SiO}_{1/2-}$ ,  $R_2R^1\text{SiO}_{1/2-}$  und  $R_2\text{HSiO}_{1/2-}$ -Einheiten, sogenannte MQ-  
15 Harze, wobei diese Harze zusätzlich  $\text{RSiO}_{3/2-}$  und  $R_2\text{SiO-}$  Einheiten enthalten können, sowie lineare Organopolysiloxane im wesentlichen bestehend aus  $R_2R^1\text{SiO}_{1/2-}$ ,  $R_2\text{SiO-}$  und  $\text{RHSiO-}$  Einheiten mit R und  $R^1$  gleich der obengenannten Bedeutung.

20 Die Organopolysiloxane (C) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 0,01 bis 500 000 Pa·s, besonders bevorzugt 0,1 bis 100 000 Pa·s, jeweils bei 25°C.

Organopolysiloxane (C) sind nach in der Chemie gängigen  
25 Methoden herstellbar.

Beispiele für  $R^2$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert. Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest,  
30 Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4- Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste  
35 und Methylcyclohexylreste, ungesättigte Reste, wie der Allyl-,

5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, Cyclohexenyl- und Styrylrest,  
Arylreste, wie Phenylreste, o-,m-,p-Tolylreste, Xylylreste und  
Ethylphenylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest und der  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylethylrest.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei  $R^2$  um Wasserstoff,  
Methyl- und Octylreste

- Beispiele für  $R^3$  sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-  
Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.  
10 Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest,  
Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-  
Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste,  
wie der 2,2,4- Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-  
Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Cycloalkylreste,  
15 wie Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste  
und Methylcyclohexylreste, ungesättigte Reste, wie der Allyl-,  
5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, Cyclohexenyl- und Styrylrest,  
Arylreste, wie Phenylreste, o-,m-,p-Tolylreste, Xylylreste und  
Ethylphenylreste, Aralkylreste, wie der Benzylrest und der  $\alpha$ -  
20 und  $\beta$ -Phenylethylrest, sowie Reste der Formel  $-C(R^1)=CR^1_2$ ;  
weitere Beispiele für  $R^3$  sind  $-OR^4$ -Reste, wie Hydroxy-, Methoxy-  
, Ethoxy-, Isopropoxy-, Butoxy- und Phenoxyreste.  
Beispiele für halogenierte Reste  $R^3$  sind Halogenalkylreste, wie  
der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2',-Hexafluor-  
25 isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und  
Halogenarylreste, wie der o-,m-, und p-Chlorphenylrest.

- Bevorzugt handelt es sich bei Rest  $R^3$  um Wasserstoffatom,  
Methyl-, Butyl-, Phenyl-, Hydroxy-, Methoxy-, Phenoxy-,  
30 Octyloxyreste und Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8  
Kohlenstoffatomen wobei Wasserstoffatom, Phenoxyrest, Methyl-,  
Butyl- und Phenylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Rest  $R^4$  sind die für Rest  $R^3$  angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei  $R^4$  um Wasserstoffatom, Alkylreste und Arylreste, wobei Wasserstoffatom, der Methyl-, der Phenyl und der Ethylrest besonders bevorzugt sind.

5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Rhodiumverbindungen sind dem Fachmann bekannt und können zum Teil käuflich erworben werden oder können nach bekannten Herstellvorschriften hergestellt werden.

10 Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Rhodiumkatalysator (D) handelt es sich bevorzugt um (Acetylacetonato)carbonyl-  
(triphenylphosphan)Rhodium(I),  
(Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I),  
Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)rhodium(I),  
15 (Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I),  
Rhodium(II)acetat-Dimer, Rhodium(III)acetylacetonat und  
Rhodium(II)octanoate-Dimer.

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten Rhodiumkatalysators  
20 (D) richtet sich nach der gewünschten  
Vernetzungsgeschwindigkeit und der jeweiligen Verwendung sowie  
ökonomischen Gesichtspunkten. Die erfindungsgemäßen Massen  
enthalten Rhodiumkatalysatoren (D) in solchen Mengen, dass ein  
Rhodiumgehalt von vorzugsweise 0,05 bis 500 Gewichts-ppm (=   
25 Gewichtsteile je Million Gewichtsteile), besonders bevorzugt  
0,5 bis 100 Gewichts-ppm, insbesondere 1 bis 50 Gewichts-ppm,  
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, resultiert.

Außer den Komponenten (A) bis (D) können die erfindungsgemäßen  
30 härtbaren Zusammensetzungen noch alle weiteren Stoffe  
enthalten, die auch bisher zur Herstellung von  
additionsvernetzbaaren Massen eingesetzt wurden.

Beispiele für verstärkende Füllstoffe, die als Komponente (E)  
35 in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt werden können, sind

vorzugsweise pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g sowie Ruße und Aktivkohlen wie Furnace-Ruß und Acetylen-Ruß, wobei pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g  
5 bevorzugt sind.

Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein. Beim Einmischen hydrophiler Füllstoffe ist die Zugabe  
10 eines Hydrophobierungsmittels erforderlich.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen vernetzbaren Masse an aktiv verstärkendem Füllstoff (E) liegt im Bereich von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 bis 50 Gew.-%.  
15

Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse kann wahlweise als Bestandteil (F) weitere Zusätze zu einem Anteil von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,0001 bis 40 Gew.-%, enthalten. Diese Zusätze können z.B. inaktive Füllstoffe, harzartige  
20 Polyorganosiloxane, die von den Siloxanen (A), (B) und (C) verschieden sind, Dispergierhilfsmittel, Lösungsmittel, Haftvermittler, Färbemittel wie anorganische Pigmente (z.B. Kobaltblau) und organische Farbstoffe, Weichmacher, organische Polymere, usw. sein. Hierzu zählen Zusätze, wie Quarzmehl,  
25 Diatomeenerde, Tone, Kreide, Lithopone, Ruße, Graphit, Metalloxide, Metallcarbonate, -sulfate, Metallsalze von Carbonsäuren, Metallstäube, Fasern, wie Glasfasern, Kunststofffasern, Kunststoffpulver, Metallstäube, Farbstoffe, Pigmente usw. Des weiteren können Mittel zur Verbesserung der  
30 Hitzebeständigkeit und des Flammhemmvermögens, sogenannte Hitzestabilisatoren, zugesetzt werden. Es können dabei alle bisher in Siliconkautschuken verwendete Hitzestabilisatoren eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es dabei aber um Übergangsmetallverbindungen und Ruß. Beispiele sind Ceroxid,  
35 Ceroccoat, Cer-Siloxan-Verbindungen Eisenoxid, Eisenoccoat,

Eisen-Siloxan-Verbindungen Zinkcarbonat, Mangancarbonat und Titanoxid.

Enthalten sein können des weiteren Zusätze (G), die der  
5 gezielten Einstellung der Verarbeitungszeit, Anspringtemperatur  
und Vernetzungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Massen  
dienen. Diese Inhibitoren und Stabilisatoren sind auf dem  
Gebiet der additionsvernetzenden Massen sehr gut bekannt.  
Beispiele gebräuchlicher Inhibitoren sind acetylenische  
10 Alkohole, wie 1-Ethynyl-1-cyclohexanol, 2-Methyl-3-butin-2-ol,  
3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol und 3-Methyl-1-dodecin-3-ol,  
Polymethylvinylcyclosiloxane, wie 1,3,5,7-  
Tetravinyltetramethyltetracyclosiloxan, niedermolekulare  
Siliconöle mit MethylvinylSiO<sub>2/2</sub>-Gruppen und/oder R<sub>2</sub>vinylSiO<sub>1/2</sub>-  
15 Endgruppen, wie Divinyltetramethyldisiloxan,  
Tetravinyltrimethyldisiloxan, Trialkylcyanurate, Alkylmaleate,  
wie Diallylmalate, Dimethylmaleat und Diethylmaleat,  
Alkylfumarate, wie Diallylfumarat und Diethylfumarat,  
organische Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-  
20 Butylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid, organische Peroxide,  
organische Sulfoxide, organische Amine, Diamine und Amide,  
Phosphane und Phosphite, Nitrile, Triazole, Diaziridine und  
Oxime. Die Wirkung dieser Inhibitorzusätze (G) hängt von ihrer  
chemischen Struktur ab, so dass sie individuell bestimmt werden  
25 muß.

Der Inhibitorgehalt der erfindungsgemäßen Massen beträgt  
vorzugsweise 0 bis 50 000 ppm, besonders bevorzugt 0 bis 1000  
ppm, insbesondere 0 bis 100 ppm.

30 Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanmassen können, falls  
erforderlich, in Flüssigkeiten gelöst, dispergiert, suspendiert  
oder emulgiert werden. Die erfindungsgemäßen Massen können -  
insbesondere je nach Viskosität der Bestandteile sowie  
35 Füllstoffgehalt - niedrigviskos und gießbar sein, eine pastöse



Konsistenz aufweisen, pulverförmig sein oder auch geschmeidige, hochviskose Massen darstellen, wie dies bekanntermaßen bei den in Fachkreisen häufig als RTV-1, RTV-2, LSR und HTV bezeichneten Massen der Fall sein kann. Hinsichtlich der elastomeren Eigenschaften der vernetzten erfindungsgemäßen Siliconmassen wird gleichfalls das gesamte Spektrum umfasst, beginnend bei extrem weichen Silicongelen, über gummiartige Materialien bis hin zu hochvernetzten Siliconen mit glasartigem Verhalten.

Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxanmassen durch Vermischung des Rhodiumkatalysators (D) mit einer Mischung aus (A), gegebenenfalls (E) und (F), und (B).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxanmassen kann nach bekannten Verfahren erfolgen, wie beispielsweise durch gleichmäßige Vermischung der einzelnen Komponenten. Die Reihenfolge dabei ist beliebig, vorzuziehen ist jedoch die gleichmäßige Vermischung des Rhodiumkatalysators (D) mit einer Mischung aus (A), gegebenenfalls (E) und (F), und (B) als letzte Komponente. Die Mischung kann auch analog zu den bekannten Platin-vernetzenden Mischungen als Zwei-Komponenten-System aufgebaut werden. Dabei enthält die erste Komponente in der Regel (A), (D) und gegebenenfalls (E) und (F) zusammengesetzt und die zweite Komponente enthält (B) und gegebenenfalls (A), (E) und (F). Das Zwei-Komponenten-System kann aber auch so aufgebaut werden, dass die erste Komponente (A), (B) und gegebenenfalls (E) und (F) enthält und die zweite Komponente aus (D) und gegebenenfalls (A), (E) und (F) besteht. Im Falle der Zwei-Komponenten-Systeme müssen die beiden Komponenten vor der Vernetzung vermischt werden, was je nach Viskosität entweder mit einem Rührer, Dissolver, Walze oder Knetter erfolgen kann. Die zwei Komponenten können so aufgebaut sein, dass die Komponenten vorzugsweise im Verhältnis 1:1

- gemischt werden müssen, sie können aber auch so aufgebaut werden, dass auf 200 Gewichts-Teile der einen Komponente 1 Gewichtsteil der anderen Komponente kommt. Auch alle dazwischen liegende Mischungsverhältnisse sind möglich. Der
- 5 erfindungsgemäß eingesetzte Rhodiumkatalysator (D) kann als Festsubstanz oder als Lösung - in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst - oder als sog. Batch - gleichmäßig mit einer geringen Menge (A) oder (A) mit (E) vermischt - eingearbeitet werden. Die Vermischung erfolgt dabei abhängig
- 10 von der Viskosität von (A) z.B. mit einem Rührer, in einem Dissolver, auf einer Walze oder in einem Kneter. Der Katalysator (D) kann auch in einem organischen Thermoplasten bzw. thermoplastischen Siliconharz verkapselt werden.
- 15 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) bis (G) kann es sich jeweils um eine einzelne Art einer solchen Komponente, wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten einer solchen Komponente handeln.
- 20 Die erfindungsgemäßen durch Anlagern von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung vernetzbaren Massen können unter den gleichen Bedingungen vernetzt werden, wie die bisher bekannten durch Hydrosilylierungsreaktionen mit Platin vernetzbaren Massen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um
- 25 Temperaturen von 50 bis 220°C, besonders bevorzugt von 120 bis 190°C, und einem Druck von 900 bis 1100 hPa. Es können aber auch höhere oder niedrigere Temperaturen und Drücke angewendet werden. Die Vernetzung kann auch photochemisch mit energiereicher Strahlung, wie z.B. sichtbares Licht mit kurzen
- 30 Wellenlängen und UV-Licht, oder mit einer Kombination aus thermischer und photochemischer Anregung durchgeführt werden.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Extrudate und Formkörper hergestellt durch Vernetzung der
- 35 erfindungsgemäßen Massen.

- Die erfindungsgemäßen Massen sowie die erfindungsgemäß daraus hergestellten Vernetzungsprodukte können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher zu Elastomeren
- 5 vernetzbare Organopolysiloxanmassen bzw. Elastomere verwendet wurden. Dies umfasst beispielsweise die Siliconbeschichtung bzw. Imprägnierung beliebiger Substrate, die Herstellung von Formteilen, z.B. im Spritzgussverfahren,
- 10 Vakuumextrusionsverfahren, Extrusionsverfahren, Formgießen und Formpressen, Abformungen, die Verwendung als Dicht- Einbett- und Vergussmassen usw. Besonders bevorzugt sind Formteile und Extrudate, die eine besonders hohe Transparenz aufweisen müssen, wie Taucherbrillen, Schnuller, Brillenbads jegliche Verklebungen und Beschichtungen von transparenten Substraten,
- 15 wie Glas und Polycarbonat, Lebensmittel-Gußformen, wie Backformen oder Formen für die Herstellung von Confiserieprodukten wie Pralinen; Schläuche, Profile, Dichtungen und Dämpfungselement, usw.
- 20 Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, dass sie in einem einfachen Verfahren unter Verwendung leicht zugänglicher Ausgangsstoffe und damit wirtschaftlich hergestellt werden können.
- 25 Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, dass sie als inhibitorfreie Formulierung bei 25°C und Umgebungsdruck eine gute Lagerstabilität aufweisen und erst bei erhöhter Temperatur rasch vernetzen.
- 30 Die erfindungsgemäßen Siliconmassen haben den Vorteil, dass diese bei zweikomponentiger Formulierung nach Vermischen der beiden Komponenten eine vernetzungsfähige Siliconmasse ergeben, deren Verarbeitbarkeit über einen langen Zeitraum hinweg bei 25°C und Umgebungsdruck bestehen bleibt (extrem lange Topfzeit)
- 35 und erst bei erhöhter Temperatur rasch vernetzt.

Die erfindungsgemäßen Massen haben des weiteren den Vorteil, dass die vernetzten Siliconkautschuke eine ausgezeichnete Durchsichtigkeit und Transparenz aufweisen.

5

Die erfindungsgemäßen Massen haben des weiteren den Vorteil, dass die vernetzten Siliconkautschuke keine Gelb- oder Braunfärbung aufweisen.

10 Die erfindungsgemäßen Massen haben ferner den Vorteil, dass die Hydrosilylierungsreaktion sich nicht mit der Reaktionsdauer verlangsamt.

15 Die erfindungsgemäßen Massen haben ferner den Vorteil, dass die Hydrosilylierungsreaktion sich auch nach langer Lagerung bei Raumtemperatur nicht verändert (insbesondere nicht verlangsamt).

20 In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, 25 die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Im folgenden beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C.

30

#### Beispiel 1

In einem Laborkneteter wurden 405 Teile eines Vinyldimethylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer 35 Viskosität von 20 Pa's vorgelegt, auf 150°C aufgeheizt und mit

366 Teilen einer hydrophoben pyrogenen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Kohlenstoffgehalt von 4,2 Gew.-%, versetzt. Es entstand eine hochviskose Masse, die anschließend mit 229 Teilen des  
5 obengenannten Polydimethylsiloxans verdünnt wurde. Durch Kneten unter Vakuum (10 mbar) bei  $150^\circ\text{C}$  wurden während einer Stunde flüchtige Bestandteile entfernt. Diese Masse wird als Grundmasse 1 bezeichnet.

10 Komponente A

906 Teile der Grundmasse 1 wurden im Knetter bei Raumtemperatur mit 7 Teilen eines Vinyltrimethylsiloxan-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 Pa·s und 0,061 Teilen Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid (das  
15 entspricht 10 ppm Rhodium auf die Gesamtmasse der Komponente A), gelöst in Tetrahydrofuran, unter Vakuum homogen vermischt.

Komponente B

931 Teile der Grundmasse 1 wurden auf einer Walze bei einer  
20 Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  mit 55 Teilen SiH-Vernetzer zu einer homogenen Masse vermischt, wobei der SiH-Vernetzer ein Trimethylsiloxan- $\alpha$ -endständiges Methylhydrogenpolysiloxan,  $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{O}-\text{SiH}(\text{Me}))_n-\text{O}-\text{SiMe}_3$ , das gemäß  $^{29}\text{Si}$ -NMR eine zahlenmittlere Kettenlänge von  $n=53$  besitzt, war.  
25

Vor der Vernetzung wurden die Komponenten A und B im Verhältnis 1 : 1 mit einem Laborrührer vermischt.

Beispiel 2

30

Analog Beispiel 1 nur dass anstelle der Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid / Tetrahydrofuran-Lösung 0,029 Teile Rhodium(III)acetylacetonat, gelöst in Dichlormethan, verwendet wurden.

35

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 nur dass anstelle der  
Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid /  
5 Tetrahydrofuran-Lösung 0,021 Teile  
Carbonyltriphenylphosphanrhodium(I)acetylacetonat gelöst in  
Dichlormethan verwendet wurden.

### Vergleichsbeispiel 1

10 Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit  
der Abänderung dass als Katalysator 16 ppm Platin als Platin-  
Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem  
Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co,  
15 Deutschland) verwendet wurden.

### Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit  
20 der Abänderung, dass als Katalysator 16 ppm Platin als Platin-  
Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem  
Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co,  
Deutschland) und 2 Teile Ethinylcyclohexanol als Inhibitor  
verwendet wurden.

25

### Beispiel 4

589,4 Teile eines Vinyldimethylsiloxy-terminierten  
Polydimethylsiloxans mit einer Brabender-Plastizität von 630  
30 mkp entsprechend einer mittleren Molmasse von ca. 500000 g/mol  
wurden mit 252,6 Masseteilen einer hydrophoben pyrogenen  
Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 300 m<sup>2</sup>/g und  
einem Kohlenstoffgehalt von 3,95 Gew.-%, die in Portionen  
zudosiert wurde, 4 Stunden in einem Knetter zu einer homogenen  
35 Masse vermischt.

500 Teile der so erhaltenen Grundmasse 2 wurden auf einer Walze bei einer Temperatur von 20°C mit 0,1 Teile Inhibitor, 7,5 Teilen SiH-Vernetzer und 2 Teilen Katalysatorbatch zu einer homogenen Masse vermischt, wobei als Inhibitor 1-Ethynyl-1-cyclohexanol eingesetzt wurde, und der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Dimethylsiloxy- und Methylhydrogensiloxy- und Trimethylsiloxy-Einheiten mit einer Viskosität von 310 mPa·s bei 25°C und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war. Der Katalysatorbatch wird hergestellt indem 200 Teile der oben beschriebenen Grundmasse 2 mit 1,8 Teilen Rhodium(II)octanoat-Dimer (in Dichlormethan gelöst) im Knetter 30 Minuten homogenisiert wurden.

### 15 Vergleichsbeispiel 3

Die in Beispiel 4 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit den Abänderungen, dass als Katalysator 10 ppm Platin als Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co, Deutschland) und 0,5 Teilen Inhibitor (=1-Ethynyl-1-cyclohexanol) verwendet wurden.

Die thermischen Härtungseigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 sowie Vergleichsbeispielen 1 bis 3 (V1, V2, V3) hergestellten Siliconmassen wurden mit einem Goettfert-Elastograph gemessen und zwar 7 Std. nachdem die A- und B-Komponenten im Verhältnis 1:1 gemischt wurden. Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3 wurden sofort nach dem Vermischen gemessen.

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit wurden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur (RT) gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Messergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

Beispiele	1	2	3	V1	V2	4	V3
$a_T$ [°C]	132	125	118	-*	120	135	122
Lagerung bei RT	>10 d	>10 d	>10 d	<<1 d	<8 d	> 10 d	< 4d

-\*: die Mischung war vor der Messung bereits vernetzt.

5 d: Tage

s: Sekunden

Die Anspringtemperatur  $a_T$  wurde mit einer Heizrate von 10°C/min bestimmt. Die Temperatur, die dem 4%-Wert des maximalen Drehmomentes entspricht, wurde als Anspringtemperatur  
10 definiert.

Die Bestimmung des  $t_{50}$ -Wertes erfolgte nach DIN 53529 T3. Die Dauer vom Beginn der Härtung bis 50% ( $t_{50}$ -Wert) des maximalen Drehmoments wurde dabei bei 150°C ermittelt.

15 Zum weiteren Vergleich wurden von den Siliconmassen vernetzte Siliconkautschuk-Folien hergestellt und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die Herstellung der vernetzten Siliconkautschuke erfolgte dadurch, dass die Mischung des jeweiligen Beispiels in einer hydraulischen Presse bei einer Temperatur von 170°C während 10 Minuten zum Siliconkautschuk vernetzt wurde. Die entformten ca. 2 mm bzw. 6 mm dicken Siliconkautschukfolien wurden mechanischen Prüfungen unterworfen.

Das Ergebnis kann Tabelle 2 entnommen werden.



Tabelle 2:

	Härte [Shore A]	RF [N/mm <sup>2</sup> ]	RD [%]	Aussehen
Beispiel 1	58	11,8	570	farblos, transparent
Beispiel 2	56	10,4	550	farblos, transparent
Beispiel 3	60	11,0	580	farblos, transparent
Vergleich V1	-*	-*	-*	-*
Vergleich V2	60	10,8	580	Leichte Gelbfärbung
Beispiel 4	37	12,3	1180	farblos, transparent
Vergleich V3	39	13,0	1100	Gelbstich

-\* bereits vorher vernetzt.

Härte: Shore-A-Härte wurde bestimmt gemäß DIN 53505,

5 RF: Reißfestigkeit wurde bestimmt gemäß DIN 53504-S1

RD: Reißdehnung wurde bestimmt gemäß DIN 53504-S1

WRW: Weiterreißwiderstand wurde bestimmt gemäß ASTM D 624

RP: Rückprallelastizität wurde bestimmt gemäß DIN 53512

#### 10 Beispiel 5

50,0 g eines Vinyltrimethylsiloxy-terminierten

Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 Pa's, und 1,0

g SiH-Vernetzer wurden mit Hilfe eines Rührers der Firma Janke & Kunkel IKA-Labortechnik, TYP RE 162 homogen vermischt, wobei

der SiH-Vernetzer ein Mischpolymerisat aus Dimethylsiloxy- und Methylhydrogensiloxy- und Trimethylsiloxy-Einheiten mit einer

Viskosität von 330 mPa's und einem Gehalt an Si-gebundenem

Wasserstoff von 0,46 Gew.-% war. Anschließend wurden 3,7 mg

20 Bis(triphenylphosphan)carbonylrhodium(I)chlorid (das entspricht einem Gehalt von 10 ppm Rhodium bezogen auf die Gesamtmasse), - in 0,5 ml Methylenchlorid gelöst - ) und 60 mg 1-Ethynyl-1-cyclohexanol bei Raumtemperatur eingerührt.

#### Vergleichsbeispiel 4

Die in Beispiel 5 beschriebene Verfahrensweise wird wiederholt mit der Abänderung, dass anstelle des Rodiumkatalysators 10 ppm Platin als Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex in Vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (käuflich erhältlich bei ABCR GmbH & Co, Deutschland verwendet wurden.

Die thermischen Härtungseigenschaften der in dem Beispiel 5 sowie Vergleichsbeispiel 4 (V4) hergestellten Siliconmassen wurden mit einem Dynamic Analyzer RDA II, der Fa. Rheometrics mit einer Aufheizkurve von 30 bis 200°C und mit einer Heizrate von 5°C/Minute gemessen.

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit wurden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur (RT) gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Messergebnisse werden in Tabelle 3 dargestellt.

Zur quantitativen Ermittlung der Lagerbarkeit wurden die hergestellten Formulierungen bei Raumtemperatur (RT) gelagert, wobei die Zeitdauer (gemessen in Tagen) bis zur Verdoppelung des Anfangswertes der Viskosität ermittelt wurde. Die Messergebnisse werden in Tabelle 3 dargestellt.

25

Tabelle 3:

Beispiel	5	V4
Ansringtemperatur [°C]	123	105.
Lagerung bei RT	>20 d	<10 d

Die Ansringtemperatur wurde mit einer Heizrate von 5°C/min bestimmt.

30 d: Tage

# Patentansprüche

1. Organopolysiloxanmassen, die durch zumindest eine Rhodiumverbindung härten, enthaltend:

5

(A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder anstelle von (A) und (B)

10 (C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und

(D) Rhodiumkatalysator, wobei zumindest einer aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus

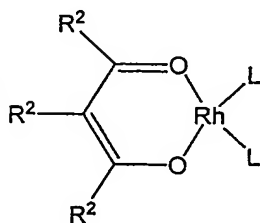
15 Verbindungen der Formel



20



oder



(V)

25 besteht,

wobei

R² gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, oder einwertige, gegebenenfalls substituierte

30 Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- $R^3$  gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff,  $-OR^4$  oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- 5  $R^4$  gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom, oder ein einwertiger gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- X gleich oder verschieden sein kann und Halogen oder Wasserstoff ist,
- 10 L gleich oder verschieden sein kann und CO, Acetylacetonat, 0,5 Cyclooctadien, 0,5 Norbornadien oder  $P(R^3)_3$  ist und
- S 2 oder 3 ist.

2. Organopolysiloxanmassen nach Anspruch 1, dadurch
- 15 gekennzeichnet, dass zumindest eine Rhodiumverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Acetylacetonato)carbonyl-(triphenylphosphan)Rhodium(I), (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I), Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)rhodium(I),
- 20 (Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I), Rhodium(II)acetat-Dimer, Rhodium(III)acetylacetonat und Rhodium(II)octanoate-Dimer besteht.

3. Organopolysiloxanmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass ein Hitzstabilisator als Bestandteil F enthalten ist.

4. Organopolysiloxanmassen nach Anspruch 3, dadurch
- gekennzeichnet, dass als Hitzstabilisator zumindest einer aus
- 30 der Gruppe ausgewählt wird, die aus Ceroxid, Cerocato, Cer-Siloxan-Verbindungen Eisenoxid, Eisenocato, Eisen-Siloxan-Verbindungen Zinkcarbonat, Mangancarbonat und Titanoxid besteht.

5. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 durch Vermischung des Rhodiumkatalysators (D) mit einer Mischung aus (A), gegebenenfalls Füllstoff (E) und (F), und (B).

5

6. Verfahren nach Anspruch 5 zur Herstellung von Organopolysiloxanmassen durch Vermischung des Rhodiumkatalysators (D) mit einer Mischung, wobei die Mischung als Zwei-Komponenten-System aufgebaut wird, dabei enthält die erste Komponente (A), (D) und gegebenenfalls (E) und (F) zusammengesetzt und die zweite Komponente enthält (B) und gegebenenfalls auch (A), (E) und (F),

10

7. Verfahren nach Anspruch 6 zur Herstellung von Organopolysiloxanmassen durch Vermischung des Rhodiumkatalysators (D) mit einer Mischung, wobei die Mischung als Zwei-Komponenten-System aufgebaut wird, dabei enthält die erste Komponente (A), (B) und gegebenenfalls (E) und (F) und die zweite Komponente enthält (D) und gegebenenfalls (A), (E) und (F).

20

8. Formkörper oder Extrudate, die aus Organopolysiloxanmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 hergestellt sind.

25

9. Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Lebensmittel-Gussform handelt.

# Zusammenfassung

## Vernetzende Siliconelastomere, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der vernetzbaren Massen

5

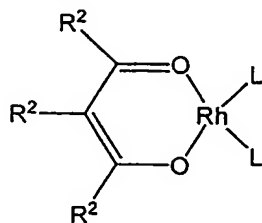
Organopolysiloxanmassen, die durch zumindest eine  
Rhodiumverbindung härten, enthaltend:

- 10 (A) Verbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-  
Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,  
(B) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen oder  
anstelle von (A) und (B)  
(C) Organopolysiloxane, die SiC-gebundene Reste mit  
15 aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-  
gebundene Wasserstoffatome aufweisen, und  
(D) Rhodiumkatalysator, wobei zumindest einer aus der Gruppe  
ausgewählt wird, die aus  
Verbindungen der Formel

20



oder



(V)

besteht,

30

wobei

- R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom,  
oder einwertige, gegebenenfalls substituierte  
Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen  
bedeutet,
- 5 R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, -OR<sup>4</sup>  
oder einwertige, gegebenenfalls substituierte  
Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen  
bedeutet,
- 10 R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom,  
oder ein einwertiger gegebenenfalls substituierter  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- X gleich oder verschieden sein kann und Halogen oder  
Wasserstoff ist,
- 15 L gleich oder verschieden sein kann und CO, Acetylacetonat,  
0,5 Cyclooctadien, 0,5 Norbornadien oder P(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> ist und  
S 2 oder 3 ist.